

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-070623

(43)Date of publication of application : 21.04.1984

(51)Int.Cl.

C07C 11/10
B01J 21/02
B01J 23/30
B01J 27/02
B01J 27/16
B01J 31/02
C07C 2/86

(21)Application number : 57-180759

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 14.10.1982

(72)Inventor : NINAGAWA YOICHI
YAMADA OSAMU
TSURESHITA TSUMORU
KYO SUNAO
OSAKI TAKAYOSHI
KUSHIDA KOICHI

(54) PREPARATION OF ISOPRENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain isoprene in high yield, by feeding C4 component such as isobutene, a formaldehyde source, and water to an acidic aqueous solution, evaporating the desired reaction product together with water out of the reaction zone, specifying a molar ratio of the raw material and reaction pressure.

CONSTITUTION: While isobutene and/or tertiary butanol (C4), a formaldehyde (FA) source, water, and, if necessary, a low-boiling compound inert under reaction conditions are continuously or intermittently fed to an acidic aqueous solution and formed isoprene, water and other low-boiling components are evaporated out of the reaction zone, C4 is reacted with FA. In the operation, a molar ratio of the FA source to be fed calculated as C4/FA is at least 3, and the pressure in the reaction system (when the low-boiling compound is fed, its partial pressure is subtracted from the pressure) is 1.1W2.5 times as high as the vapor pressure at the reaction temperature of the acidic aqueous solution, to give isoprene advantageously.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭59—70623

① Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	③ 公開 昭和59年(1984)4月21日
C 07 C 11/10		8217—4H	
B 01 J 21/02		7202—4G	
23/30		7624—4G	発明の数 1
27/02		7059—4G	審査請求 未請求
27/16		7059—4G	
31/02		7059—4G	
C 07 C 2/86		8217—4H	(全 9 頁)

① イソプレンの製造方法

② 特 願 昭57—180759
③ 出 願 昭57(1982)10月14日
④ 発 明 者 饒川洋一
茨城県鹿島郡波崎町太田98
⑤ 発 明 者 山田修
茨城県鹿島郡波崎町太田98
⑥ 発 明 者 遠下積
茨城県鹿島郡波崎町太田98

⑦ 発 明 者 菱砂男
我孫子市若松138—9
⑧ 発 明 者 大崎隆義
茨城県鹿島郡波崎町太田98
⑨ 発 明 者 櫛田浩一
茨城県鹿島郡鹿島町宮中宇字桜町
附2332—76
⑩ 出 願 人 株式会社クラレ
倉敷市酒津1621番地
⑪ 代 理 人 弁理士 本多堅

明 細 書

1. 発明の名称

イソプレンの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. イソブタンおよび／または第3級ブタノールとホルムアルデヒドを酸性水溶液中で反応させることによりイソプレンを製造する方法において、酸性水溶液中にイソブタンおよび／または第3級ブタノール、ホルムアルデヒドおよび水またはそれらと所望により反応条件下で不活性な低沸点化合物を連続的または断続的に供給しつつ生成するイソプレンを水および他の低沸点成分とともに反応域外に抽出させながら反応を行なうこと、およびその際に供給するイソブタンおよび／または第3級ブタノールのモル数と供給するホルムアルデヒドのモル数とを比較し、ホルムアルデヒドに換算した場合のモル数の比を少なくとも3としかつ反応域内の圧力を反応条件下で不活性な低沸点化合物を供給した場合はその分圧を差し引いた圧力)を酸性水溶液の反応域

域における蒸気圧の1.1～2.5倍とすることを特徴とするイソプレンの製造方法。

2. ホルムアルデヒドの供給速度がホルムアルデヒドをホルムアルデヒドに換算した場合に酸性水溶液1kgにつき1時間あたり3モル以下である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 反応温度が150～220℃である特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 酸性水溶液の固分が0.5～2.5である特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 反応域内に存在する酸性水溶液の一部を連続的または断続的に反応域から抜き取り、該酸性水溶液中に分散する低沸点副生成物を除去したのち、該酸性水溶液を反応域に循環する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はイソブタンおよび／または第3級ブタノール(これらをC4と呼称することがある)とホルムアルデヒドとの反応によるイソプレンの製造方法に関する。

イソプレンもしくはその前駆体とホルムアルデヒドを反応させて一歩でイソプレンを合成する試みは古くから行われており、種々の方法が提唱されている。

例えば特公昭46-6953号公報には硝酸一酸化カルシウム一酸化クロム系触媒を用いた気相での反応方法が開示されている。しかし、この方法は触媒寿命が短く、とうてい実用に耐えるものではない。

特公昭48-28884号公報、特公昭49-10928号公報、特公昭52-30488号公報および特開昭57-130928号公報には、種々の酸水溶液を触媒に用いた液相での反応方法が開示されている。このうち例えば特公昭49-10928号公報にはその実施例5において FeCl_3 を触媒として用いた60℃で18分間反応を行なった場合、ホルムアルデヒド基準で82%の収率でイソプレンが生成したことが示されている。しかし本発明者らが特公昭49-10928号公報の実施例5、特公昭52-30488号公報の実施例2、特開昭57-130928

号公報の実施例8を再現したところ、収率は特開昭57-130928号公報の収率に50%程度もしくはそれ以下であった。上記以外の実施例を再現した場合にもこれとほぼ同様に低いイソプレンの収率が得られたにすぎなかった。

特開昭52-91807号公報にはスルファニル酸触媒を触媒とするバツタ式またはヒストンフロ一型の反応により70%を超える収率でイソプレンが生成したことが開示されているが、本発明者らが選定したところ主生成物は4-メチル-1,3-ジオキサンであり、イソプレンは極く微量しか生成しなかった(後述の例5参照)。前述した特許記載の方法においては、反応をイソプテンの臨界温度以上の温度条件下、密閉系で行なっているが、かかる反応方法では高圧を必要とし、設備費がかさむという欠点がある。

また米国特許第2,360,435号明細書にはオレフィンとアルデヒドとの反応による共役ジエンの製造法に関して、種々の反応形式を用いて反応を行うことが記載されているが、2-メチル-2

イソプテンとホルムアルデヒドとの密閉系での反応例を示す実施例がただ1つ記載されているのみであり、しかも該実施例における2-メチル-1,3-ブタジエンの収率は23%と低い。本発明者らが該実施例と同じ反応条件下でイソプテンとホルムアルデヒドを反応させた場合のイソプレンの収率も上記2-メチル-1,3-ブタジエンの収率とほぼ同程度のものであった。

以上述べた様に、イソプテンおよび/または第3級ブタノールとホルムアルデヒドから一歩でイソプレンを製造する方法には解決すべき問題点が含まれており、そのことがイソプレンの製造に4-メチル-1,3-ジオキサンを誘出するいわゆる二段法が採用されてきた大きな原因となっている。

本発明者らは前記における一歩でのイソプレンの製造法についてこれら従来の技術の欠点を解消すべく鋭意検討を行なった結果、本発明に到達した。すなわち、本発明によれば、イソプテンおよび/または第3級ブタノールとホルムアルデヒ

ドを酸水溶液中で反応させることによりイソプレンを製造する方法において、酸水溶液中にイソプテンおよび/または第3級ブタノール、ホルムアルデヒドおよび水またはそれらと所望により反応条件下で不溶性無機化合物と連続的または断続的に供給しかつ生成するイソプレンを水および他の低沸点成分とともに反応域外に抽出させながら反応を行なうこと、およびその際に供給するイソプテンおよび/または第3級ブタノールのモル数と供給するホルムアルデヒド量をホルムアルデヒドに換算した場合のモル数の比(以下これを O_4/FA と記す)を少なくとも3としかつ反応域内の圧力(該反応条件下で不溶性無機化合物を供給した場合はその分圧を差し引いた圧力)を該酸水溶液の反応温度における蒸気圧の1.1~2.5倍とすることにより好収率でイソプレンを製造することが出来る。なお酸水溶液の反応温度における蒸気圧(以下これを P_w と記す)は該酸水溶液に含まれる酸性物質の種類と濃度によって一時的に決まる物性定数である。

本発明方法は、操業安定性にすぐれている、設備寿命が長い、比較的低温および低圧で反応を行うことができるので設備費を低く抑えることができる、など多くの利点を備えている。

目的とする生成物の方が反応原料よりも揮発性が高い場合、当該生成物を蒸出させながら反応を行うことは一般に生成物の収率を高めるうえで極めて有効である。この場合、反応液と蒸出液の組成を比べると反応液中では反応原料の濃度が高くなり、生成物の濃度が低くなるので、逐次反応による副反応が抑制されて収率が增大する。この具体例として3-メチル-3-ブタンジオールの脱水によるイソブレンの製造例が知られている（特開昭54-163504号公報参照）。

一方、反応原料の方が生成物よりも揮発性が高い場合は、生成物を蒸出させながら反応を行うと蒸出液に比べて反応液中の反応原料の濃度が低くなり、生成物の濃度が高くなるため、通常、収率の向上を望むことはできず、収率はむしろ低下する傾向を示す。イソブテンとホルムアルデヒドを

反応させる場合にもイソブテンが生成物であるイソブレンよりもはるかに揮発性に富むため、蒸出形式による反応は不利であると考えられる。イソブテンとホルムアルデヒドの反応について今まで多くの研究がなされながら、蒸出形式による反応例が報告されなかつた理由はこの点にあると考えられる。前述した米国特許第2,350,485号明細書には、反応形式の1つとして生成物と原料を蒸出させる反応方法について言及されているが、反応条件についての具体的な記述は全くなく、生成物と原料を蒸出させる反応方法が収率に与える影響についての記載もない。本発明者らが酸性水溶液中でC₄とホルムアルデヒドを蒸出形式により反応させたところ、反応条件によつてはイソブレンの収率が密閉系で反応を行なつたときと比べてそれよりも低下するが、前述の如く、C₄/FAと反応圧力を適正な範囲に保つことにより密閉系での反応では得られなかつた高い収率でイソブレンが生成することが見出された。

以下に本発明方法について具体的に説明する。

本発明方法は、前述したとおり、酸性水溶液中にC₄、ホルムアルデヒドおよび水またはそれらと所望により反応条件下で不活性な溶解点化合物を連続的または断続的に供給しつつイソブレンを水および他の低沸点成分とともに反応液外に蒸出させること、およびその際にC₄/FAおよび反応圧力を適正な範囲に保つことを特徴とする。

本発明方法に従う反応においてC₄/FAは3以上であることが必要である。C₄/FAが3に満たないとイソブレンの収率が低下する。反応収率の観点からはC₄/FAが大きいほど好ましく、この値について厳密な意味での上限はないが、これを概ね大きくしてもイソブレンの収率の向上効果は小さく、かえつて使用熱負が増大して経済的に不利となるので、C₄/FAは一般に30を超えないのがよい。不反応においてはこのようにホルムアルデヒドに対してC₄を過剰に用いるので、酸性水溶液中に供給したC₄の大部分は未反応のまま蒸出するが、このものは他の成分から分離したのを再使用することができる。未反応のC₄は反応条件

下におけるイソブテンと第3級ブタノールの平衡組成に近い組成を有するので、未反応のC₄を反応に循環する限り、出発物質としてイソブテンおよび第3級ブタノールのうちいずれか一方を反応液に仕込んだ場合でも、結局はイソブテンと第3級ブタノールの混合物を反応原料として用いることになる。

酸性水溶液中にC₄、ホルムアルデヒドおよび水またはそれらと所望により反応条件下で不活性な溶解点化合物を供給しながらイソブレンを水および他の低沸点成分とともに反応液外に蒸出させる反応方法を採用した場合、反応圧力を調節することにより反応液から蒸発する各成分と水との比率を調整することができ、反応圧力が高いと蒸出液中の水以外の成分の合計に対する水の割合が減少し、反応圧力が低いとこれと逆の現象が起る。単に反応を実施するだけであれば反応圧力としてはPWよりも高い圧力でありさえすればいかなる圧力を適用することも可能である。しかしイソブレンを好収率で得るためには反応液内の圧力を適し

反応条件下で不活性な低沸点化合物を供給した場合その分圧を減し引いた圧力)をPWの1.1~2.5倍の範囲内に保持する必要があることがわかった。該圧力がPWの2.5倍を越えるとイソブレンの収率が著しく低下する。この傾向はCaを基準としてイソブレンの収率を計算した場合に顕著となる。反応器内の圧力がPWの1.1倍に満たない場合には収率の顕著な低下はみられないが、ホルムアルデヒドの転化率が低下し、また流出液中のイソブレンに対する水の割合が増加して反応で消費される熱量が増大する。

本発明の方法においては酸性水溶液中に反応原料のほかに所望により反応条件下で不活性な低沸点化合物をも供給しながら反応を行うことが可能である。ここで使用しうる反応条件下で不活性な低沸点化合物とは反応の過程で顕著的に変化しない化合物であり、具体的にはノープロパン、ノープタン、ノープヘキサン、シクロヘキサンなどで代表される炭素数1~10の炭化水素類、窒素などの不活性ガスを例示することができる。

に供給した場合に酸性水溶液1リットルにつき1時間あたり3モル以上であるのがよい。ホルムアルデヒド源の供給速度について所望を減速して以下にないが、成供給速度を減らされると反応器が大酸化し結果として不利となるので、ホルムアルデヒド源の供給速度は該ホルムアルデヒド源をホルムアルデヒドに換算した場合に酸性水溶液1リットルにつき1時間あたり0.2モル以上であるのがよい。

本発明の方法において用いられる触媒は無機酸、有機酸およびそれらの塩類などの酸性物質であり、これらは反応器において水溶液の形で用いられる。これら酸性水溶液の濃度は反応物の種類、反応温度、ホルムアルデヒド源の供給速度などにより異なるが、通常、 H^+ 0.5~2.5の範囲から選ばれる。該酸性物質としては反応条件下において溶解性もしくは非溶解性^(a)のものが好ましく、具体的には硫酸、塩酸、硝酸などの無機酸、クイタングステン酸、リンタングステン酸などのヘテロポリ酸、 β -トリエンスルホン酸、ペンゼンスルホン酸、トリア

本発明の方法において好適な反応器は酸性水溶液の濃度を考慮して決定され、通常、150~220℃の範囲から選ばれる。反応温度を150℃未満にすると、反応速度を一定の水率に維持するために酸性水溶液の温度を高めるとイソブレンの収率の低下を招く。反応温度が220℃を越えてもイソブレンの収率が著しく低下するとはいえないが、最適選択を与える条件でのホルムアルデヒドの転化率が低下する。ホルムアルデヒドの転化率が低くなるような反応条件を選ぶとイソブレンからの繰り反応が増大し、イソブレンの選択率の低下をきたす。

酸性水溶液へのホルムアルデヒド源の好ましい供給速度は酸性水溶液の濃度、反応温度および反応圧力を考慮して決定される。ホルムアルデヒド源の供給速度を大きくするには酸性水溶液の濃度を上げるか、あるいは反応温度を高める必要がある。この場合反応器の腐蝕の問題が生じる。したがって、ホルムアルデヒド源の供給速度は、通常、該ホルムアルデヒド源をホルムアルデヒド

ルオロメタンスルホン酸、シユウ酸などの有機酸、ならびに硫酸水溶液ナトリウムなどの無機酸を挙げることができる。

本発明の方法に使用するホルムアルデヒド源としてはホルムアルデヒド水溶液、ホルムアルデヒドガスなどが挙げられ、このほか反応条件下で分解してホルムアルデヒドを生成するトリオキサン、パラホルムアルデヒドなどを用いることもできる。またメタロールその他のホルマール類も使用可能である。反応時に水が供給され、ホルムアルデヒドは反応域内において水溶液の形をとるので、ホルムアルデヒド源としてホルムアルデヒド水溶液を用いるのが反応操作上有利である。

本発明の方法において使用するイソブテンおよび第3級ブタノールには他の炭化水素類、3-メチル-1,3-ブタジエン、3-メチル-2-ブテン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、メチルイソプロピルクトン、2-メチルブタナール、メチル第3級ブチルホルマール、4,4-ジメ

チル-1,3-ジオキサン、4-メチル-5,6-ジヒドロ-2[13]-ヒタンなどが含まれていてもよい。また反応条件下でイソブテンおよび第3級ブタノールを与えるメチル第3級ブチルエーテルなどのアルキル第3級ブチルエーテルを使用することもできる。

反応域に供給する水の量は、通常、反応域中の酸性水溶液の量が一定に保たれるように調節される。すなわちこの量は反応域から排出する水の量および反応により生成した水の量によつて決められる。反応域から排出する水のモル数と供給する原料および生成物のモル数の比は反応圧力によつて決定される。排出する原料および生成物のモル数は供給されるC₄のモル数にほぼ等しいため、排出する水と供給されるC₄の比率は反応圧力によつて規定されることになる。したがって、供給する水の量は、反応圧力、C₄の供給量、反応による水の増減を考慮して決定すればよい。

反応を長時間にわたつて実施した場合は反応中に徐々に生成する高沸点副生物、特にタール生物

質が酸性水溶液中に蓄積するが、高沸点副生物は酸性水溶液中で相分離するため、反応域内に存在する酸性水溶液の一部を逐次的または周期的にデカンターもしくは抽出塔に移し、酸性水溶液から高沸点副生物を除去することができ、上記分離操作により酸性水溶液と高沸点副生物との分離を容易にするために抽出剤を使用してもよい。高沸点副生物を除去したのちの酸性水溶液は反応域に循環して使用することができる。

イソブレンは反応により抽出した有機相から分離により得ることができる。

以下、実施例にて本発明を具体的に説明する。実施例1

原料導入管、水導入管、凝縮器、貯蔵槽、加熱式換熱器、ガス排出管を具備した円筒形750mmの耐圧ガラス製反応器からなる反応装置を使用した。ガス排出管には換熱器を経由させて抽出液受器（予備反応用と足量用の2個）を連結した。反応時に3.2重量%の硫酸水溶液350gを入れ、1.6.3kg/cm²の圧力下に178℃に加熱した。3.2

重量%の硫酸水溶液の178℃の蒸気圧は9.0kg/cm²である。これにイソブテンを201ml/hr、27.67重量%のホルムアルデヒド水溶液を27ml/hr、水を33.8ml/hrの速度で反応域に供給し、内管を巻回した銅管および圧力に保ちながら相分1000の回転数で攪拌した。反応域より出るガスは換熱器で冷却させ、予備反応用抽出槽に捕集した。この状態で3時間反応を行なった後、抽出液の捕集を足量用抽出槽へ切り換え、2時間サンプリングを行なった。圧力を一定にするためパージバルブよりガス抜きを行ない、サンプリング時にはパージガスをドライアイス-アセトンで冷却したトラップに導入しローブチルエーテルで脱臭させた。この間、反応域の圧力、温度および液面はほとんど一定に保たれた。

足量用抽出槽内の抽出液を水相と有機相に分離し、それぞれについて分析した。水相に含まれるホルムアルデヒド量を亜硫酸ソーダ法により、第3級ブタノール量をガスクロマトグラフィー（内部標準法）により定量した。また有機相に含まれ

るイソブテン、第3級ブタノール、イソブレンおよび副生物をガスクロマトグラフィー（内部標準法）により定量した。トラップ中にたまった液についてもガスクロマトグラフィー（内部標準法）によりイソブテンおよびイソブレンを定量した。結果は次のとおりであった。

供給したイソブテン	241.5g (431.2ミリモル)
供給したホルムアルデヒド	16.24g (541.2ミリモル)
供給した水（ホルムアルデヒド水溶液中の水を含む）	106.0g (5889ミリモル)
抽出したイソブテン（トラップ中のものを含む）	191.7g (342.3ミリモル)
抽出した第3級ブタノール	27.98g (378ミリモル)
抽出したホルムアルデヒド	0.252g (9.7ミリモル)
抽出したイソブレン（トラップ中のものを含む）	25.82g (380ミリモル)
抽出した水	107.1g (5950ミリモル)
C ₄ /F ₄ （モル/モル）	8.0
抽出水/供給C ₄ （モル/モル）	1.38
酸性水1gあたりのホルムアルデヒドの供給速度（モル/hr）	0.77
ホルムアルデヒドの転化率（%）	98.2

生成物の選択率(%)

	ホルムアル デヒド基準	C4 基準
イソブレン	74.5	74.6
4-メチル-5.6-ジヒ ドロ-2(3)-ヒラン	7.0	3.7
メチルイソプロピルケトン	2.1	2.2
2-メチルブタナール	0.5	0.5
2.6-ジメチル-2.5- ヘプタジエン	0.8	1.7
2-メチル-3-ブテン -2-オール	0.5	0.5
3-メチル-3-ブテン -1-オール	0.5	0.5

実施例2～22

実施例1と同様の装置を用い、反応条件を稍々
変化した以外は実施例1と同様の操作方法で反
応を行なった。結果を表1および表2に示す。た
だし反応圧力が20 kg/cm² を超える反応について
はガラス容器のかわりにステンレス製(SUS316)
の容器を用いた。

表 1

実 施 例	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
炭の種類	樹 炭	樹 炭	樹 炭	樹 炭	炭 酸	樹 炭	樹 炭	樹 炭	樹 炭	樹 炭	樹 炭
炭炭化(重量%)	3.2	3.1	3.1	3.2	7.5	2.5	0.35	1.5	5.0	6.0	1.0
温度(℃)	178	178	178	178	188	153	205	178	178	178	168
触媒水の炭炭化(1hr)(kg/d)	9.6	9.6	9.6	9.6	7.5	5.0	17.5	9.7	9.0	9.6	7.0
反応圧力(P)(kg/cm ²)	17.1	16.9	16.1	14.7	12.2	8.0	29	15.9	16.1	15.8	12.6
P/P _W	1.76	1.76	1.68	1.53	1.63	1.60	1.60	1.64	1.68	1.65	1.66
イソブレン/1-ブタノール (モル/モル)	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0
C4/FAC(モル/モル)	10.6	13.1	7.8	8.1	10.0	16.1	10.0	8.0	9.0	9.0	10.0
ホルムアルデヒドの供給速度 (モル/kg・hr)	0.76	0.77	0.76	0.76	0.76	0.51	0.76	0.32	1.49	1.50	0.76
排水水/供給C4(モル/モル)	1.22	1.26	1.41	1.78	1.50	1.54	1.40	1.50	1.44	1.44	1.50
ホルムアルデヒドの炭化率(%)	98.1	97.8	97.9	96.8	97.0	97.2	96.0	98.1	97.4	97.8	97.2
イソブレンの選択率(%) (ホルムアルデヒド基準)	73.4	75.0	70.4	70.5	73.6	70.3	78.0	72.3	70.8	71.1	73.6
イソブレンの選択率(%) (C4 基準)	75.5	77.3	74.4	76.2	75.2	73.7	72.3	78.6	74.6	73.4	74.8

表 2

実 施 例	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
酸の種類	アイソブタン スチレン酸	n-ブチル スチレン酸	酢酸	酢酸	酢酸	酢酸	酢酸	酢酸	酢酸	酢酸
酸濃度(重量%)	2.5	3.0	3.6	3.5	7.5	4.0	3.0	4.0	1.0	3.0
温度(℃)	160	160	160	160	168	170	198	168	178	178
脱酸水の蒸気圧(Pw)(kg/cm ²)	7.6	7.6	8.7	8.7	7.5	6.6	13.8	6.3	9.7	9.0
反応圧力(P)(kg/cm ²)	12.6	12.6	14.0	13.3	12.5	11.2	16.6	14.0	19.4	23.0
P/Pw	1.66	1.66	1.61	1.53	1.67	1.70	1.20	2.22	2.0	2.40
イソブタン/ヒューブチノール (モル/モル)	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0	100/0
C ₄ /F ₄ (モル/モル)	10.0	10.0	10.2	10.0	10.0	15.1	10.0	10.2	10.0	10.0
ホルムアルデヒドの供給速度 (モル/kg・hr)	0.76	0.75	0.47	0.36	0.76	0.36	0.77	0.71	2.6	1.90
留出水/供給C ₄ (モル/モル)	1.50	1.50	1.33	1.55	1.50	1.40	4.50	0.82	0.95	0.71
ホルムアルデヒドの転化率(%)	97.0	98.0	97.0	98.0	97.2	97.1	81.3	99.1	97.9	98.6
イソブレンの選択率(%) (ホルムアルデヒド基準)	71.1	71.5	70.1	70.3	72.1	73.4	69.5	65.7	70.6	68.8
イソブレンの選択率(%) (C ₄ 基準)	72.7	73.0	72.5	71.9	74.3	74.0	76.3	65.4	73.9	69.7

実施例 23 ~ 26

実施例 1 と同様の装置を用い、イソブタンの一部もしくは全部を第 3 級ブチノールに置き換えることおよび反応条件を変化させること以外は実施例 1 と同様の操作手法で反応を行なった。結果を表 3 に示す。

表 3

実 施 例	23	24	25	26
酸の種類	硫酸	酢酸	酢酸	酢酸
酸濃度(重量%)	1.0	3.2	4.0	0.5
温度(℃)	160	178	170	175
脱酸水の蒸気圧(Pw)(kg/cm ²)	7.6	9.6	6.6	9.0
反応圧力(P)(kg/cm ²)	12.0	13.6	9.7	10.3
P/Pw	1.58	1.63	1.47	1.14
イソブタン/ヒューブチノール (モル/モル)	0/100	75/25	0/100	0/100
C ₄ /F ₄ (モル/モル)	8.0	8.0	10.0	3.3
ホルムアルデヒドの供給速度 (モル/kg・hr)	0.75	0.75	0.77	0.22
留出水/供給C ₄ (モル/モル)	1.70	1.50	2.12	7.05
ホルムアルデヒドの転化率(%)	97.9	98.1	94.1	96.1
イソブレンの選択率(%) (ホルムアルデヒド基準)	73.8	71.6	72.8	65.1
イソブレンの選択率(%) (C ₄ 基準)	75.0	72.9	75.2	69.5

比較例 1 ~ 3

実施例 1 と同様の操作によりイソブレンの合成反応を実施した。結果を表 4 に示す。

表 4

比 較 例	1	2	3
酸の種類	酢酸	酢酸	酢酸
酸濃度(重量%)	7.5	3.0	0.5
温度(℃)	168	178	175
脱酸水の蒸気圧(Pw)(kg/cm ²)	7.5	9.6	9.0
反応圧力(P)(kg/cm ²)	28.0	28.8	15.4
P/Pw	3.67	8.0	1.71
イソブタン/ヒューブチノール (モル/モル)	100/0	100/0	100/0
C ₄ /F ₄ (モル/モル)	8.0	10.0	2.5
ホルムアルデヒドの供給速度 (モル/kg・hr)	0.32	0.76	0.76
留出水/供給C ₄ (モル/モル)	0.50	0.48	1.41
ホルムアルデヒドの転化率(%)	99.9	99.7	99.1
イソブレンの選択率(%) (ホルムアルデヒド基準)	33.1	52.4	43.9
イソブレンの選択率 (C ₄ 基準)	23.1	41.5	44.9

参考例 1

特公昭 49-10926 号公報に記載された実施例 5 の反応方法にしたがつて反応を行なった。ただし反応器としては、この特許と同一出願入の出願で発明者が主張する特開昭 48-502 号公報にチタン製の反応槽が最も優れているとの記載があるため、チタン内張オートクレーブを用いた。

攪拌機を備えたチタン内張オートクレーブに 37 g ホルムアルデヒド水溶液 10 g と第 3 級ブタノール 68 g を仕込むと共に、塩化第一鉄 2.4 g および水 26 g をガラス封管内に密封した状態でオートクレーブ内に仕込んだ。オートクレーブを加熱し、オートクレーブ内温度が 160℃ に達した後、攪拌を開始してガラス封管を破り、160℃ で 18 分間反応を行なった。反応後、あらかじめ冷却した希薄アルカリ水中に反応液を圧送し、急冷して反応を停止した（反応後の冷却には、生成物の損失が少なくなるとされている、反応液を希薄アルカリ水中へ圧送する方法を用いた）。分離した油層および水層をガスクロマトグラフィー

で分析し、イソブレンの生成量を求めた。イソブレンの生成量は 3.52 g であり、仕込んだホルムアルデヒド基準の収率は 42% であつた。また水層について亜硫酸ソーダ法により未反応ホルムアルデヒドの量を求めたが、検出限界以下であつた。

特開昭 59-70623(8)

参考例 2

特公昭 52-30483 号公報に記載された実施例 2 の反応方法にしたがつて反応を行なった。ただし反応器としてはチタン内張オートクレーブを用いた。

攪拌機付チタン内張オートクレーブに 26 g ホルムアルデヒド水溶液 11.5 g、水 11.1 g、第 3 級ブタノール 59.2 g を仕込み、次いでカリウム明ばん 1.13 g および水 3 g を仕込んだガラス封管をオートクレーブ内に入れた。上蓋を取り付けた後、イソブテン 83.6 g をオートクレーブ内に導入した。オートクレーブを加熱し、内温が 160℃ に達した後、攪拌を開始してガラス封管を破り、160℃ に於いて 1 時間反応させた。反

の収率は 47% であつた。また水相にホルムアルデヒドは検出できなかった。

参考例 4

特開昭 57-130928 号公報に記載された実施例 8 の方法にしたがつて反応を行なった。

攪拌機を備えた内容積 1 L のステンレス製 (SUS-316) オートクレーブに第 3 級ブタノール 100 g、12.12 g のホルムアルデヒド水溶液 86.0 g (ホルムアルデヒド 4.6 g)、ケイタングステン酸 0.09 g および水 142.3 g を仕込み、攪拌下に 210℃ まで昇温し、直ちに攪拌を止め急冷した。室温から 210℃ に達するまでに要した時間は 1 時間であつた。急冷まで冷却後、反応液を 500 ml のガラス製耐圧ビンに取り出し有機相と水相とに分けた。有機相および中和した水相をガスクロマトグラフィーにより分析し、イソブレンの生成量を求めた。中和した水相についてさらに亜硫酸ソーダ法により未反応ホルムアルデヒドを定量した。ホルムアルデヒドの転化率は 98.2%、ホルムアルデヒド基準のイソブレンの

収率 47% であつた。また水相にホルムアルデヒドは検出できなかった。

参考例 3

特開昭 48-502 号公報に記載された実施例 1 の反応方法にしたがつて反応を行なった。

攪拌機付チタン内張オートクレーブに 26 g ホルムアルデヒド水溶液 9.2 g、水 8.5 g、第 3 級ブタノール 47.4 g を仕込み、次いで塩化アルミニウム 6 水和物 0.86 g および水 2.0 g を仕込んだガラス封管をオートクレーブ内に入れた。上蓋を取り付けた後、イソブテン 27 g をオートクレーブ内に導入した。以下参考例 1 と同様の操作で 160℃ で 30 分間反応を行なった。同様の後処理をし、分析を行なった。生成したイソブレンの量は 2.55 g であり、仕込みホルムアルデヒド基準

選取率は60.2%、仕込んだホルムアルデヒド結晶のインブレン収率は49.3%であつた。

参考例5

特開昭52-91117号公報に記載された実施例1の反応方法にしたがつて反応を行なつた。

攪拌器を備えたステンレス製(SUS-316)の内容積300ccのオートクレーブに6gのメタノールを含む36gのホルムアルデヒド水溶液16.6%、88gの第3級ブタノール水溶液50.4%およびスルファニル酸0.1%を仕込んだ。次いでインブチン33.5gを導入し、130℃に加熱して20分間反応させた。この間、昇温時間を45分を要した。次いで、反応温度を180℃にして40分間反応を行なつた。この間の昇温に要した時間は32分であつた。反応終了後、急冷し、ドライアイス-アセトンで冷却したトラップに常圧になるまでバージした。オートクレーブ内容物を分液し、油層、水層およびトラップ内容物をガスクロマトグラフィーで分析した。次に水層について硫酸銀ソーダ法によるホルムアルデヒドの分析

特開昭59-70523(8)

を行つた。その結果、ホルムアルデヒドの収率は85%、ホルムアルデヒド法単のインブレンの収率は0.8%であつた。主生成物は4,4-ジメチル-1,3-ジオキサンであつた。

特許出願人 株式会社 ク ラ レ
代 理 人 弁 理 士 本 多 昭

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.